

11

621207

Georges VANDERHAEGHEN
Prof. hon. Université Bruxelles
Alfred VANDER HAEGHEN
Professeur à l'Université de Bruxelles

DIRECTION:
Maurice VANDER HAEGHEN
Conseil en brevets

BREVETS
ETAT DE LA TECHNIQUE:
R. PISDLET, Ingénieur A. I. Br.
M. DE BRABANTER, Ing. Tech. Chim. I.M.C.
E. FELTGEN, Ingénieur A. I. Lg.
E. BUNOULIN, Ingénieur A. I. Lg.
E. FOSSE, Ing. Tech. Chim. A. I. T. G.
J. KRUTERICKX, Ing. Tech. Chim. I.M.C.
R. DESMECHT, Ingénieur A. I. Ms.

MARQUES - MODELES
QUESTIONS SPECIALES:
F. GASPARD
Licencié en Philosophie et Lettres

VANDER HAEGHEN

BREVETS - MARQUES - MODELES

Rédaction de
"L'INGÉNIEUR-CONSEIL"
REVUE DE DROIT INTELLECTUEL FONDÉE EN 1911

RECEVU	LE 10 SEP 1962
MINISTRE	DE L'ENERGIE
- ENTREE -	

BRUXELLES (4) 43, avenue de la Toison d'Or
Tél. (02) 37.13.07
Adresse Télégraphique:
PATENTAGEN-BRUXELLES
SIEGE 18, rue des Fusiles
Tél. (04) 52.42.34

BRUXELLES, le 10 septembre 1962.

DB/MR.
RECOMMANDEE.

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
ET DE L'ENERGIE,
19, rue de la Loi,
BRUXELLES.

21
9997

621207

Messieurs,

Objet : Demande de brevet belge au nom de : CITIES SER-
VICE RESEARCH AND DEVELOPMENT Cy. déposée le 8/8/1962.
sous le numéro 496.288 N/Réf. B. 32.818.

Nous nous permettons de vous signaler que les erreurs
suivantes figurent dans le texte déposé à l'appui de la demande
susdite :

- page 15 , ligne 3, il faut lire " oléate " au lieu de "oléate"
- page 16 , ligne 23, il faut lire " cadmium " au lieu de
" galium ".

/...

16.234

La conclusion de cette recherche implique la réserve - sans action
en garantie -
La responsabilité du Conseil en brevets ne porte que sur la réalité
des documents signalés.
Ch. Cam. Br. Belg. - 16-1-1962

Banques: BANQUE DE LA SOC. GEN. DE BELGIQUE, Bruxelles
Compte 93.468
BANQUE DE BRUXELLES, Bruxelles, Compte 366
Compte Chèques Postaux (N° 1820)

Georges VANDER HAEGHEN
Prof. hon. Université Bruxelles
Alfred VANDER HAEGHEN
Docteur en Droit
Ingénieur A. I. Lg. et A. I. M.
Professeur à l'Université de Bruxelles

DIRECTION:
Maurice VANDER HAEGHEN
Conseil en brevets

BREVETS
ETAT DE LA TECHNIQUE:
R. FISCHER, Ingénieur A. I. Br.
M. DE BRASANTER, Ing. Tech. Chym. I.M.C.
E. PELTGEN, Ingénieur A. I. Lg.
E. BULOIS, Ingénieur A. I. Lg.
E. POSE, Ing. Tech. Chym. A. I. T. G.
J. KEUTERICH, Ing. Tech. Chym. I.M.C.
R. BESMECHT, Ingénieur A. I. Ms.

MARQUES - MODELES
QUESTIONS SPECIALES:
P. GASPARD,
Licencié en Philosophie et Lettres
M. EVRARD
Docteur en Droit

VANDER HAEGHEN

BREVETS - MARQUES - MODELES

Rédaction de

"L'INGÉNIEUR-CONSEIL"

REVUS DE DROIT INTELLECTUEL FONDÉE EN 1911

BRUXELLES 18) 43, avenue de la Toison d'Or
TEL. (02) 37.13.88

Adresse Télégraphique:
PATENTAGEN-BRUXELLES

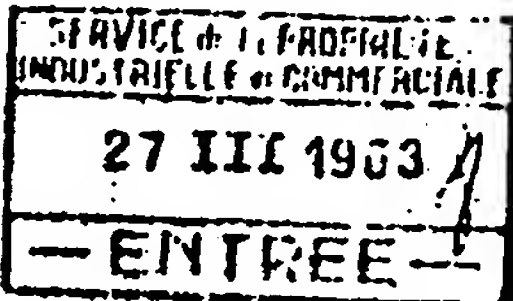
LIEGE 18, rue des Trétoirs
TEL. (04) 82.42.34

RECOMMANDEE

BRUXELLES 4, 20 mars 1963

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
ET DE L'ENERGIE

19, rue de la Loi
BRUXELLES



Messieurs,

Demande de brevet belge n° 496.288 déposée le
8 août 1962 au nom de CITIES SERVICE RESEARCH
AND DEVELOPMENT COMPANY
N/Réf.: B.32.818 DB/GLB

Nous nous permettons de vous faire savoir que
l'erreur suivante figure dans les spécifications de la
demande sous rubriques:

- page 27, ligne 8 à partir du bas, dans la formule,
le symbole "P" doit être remplacé par le symbole "Z".

Veuillez avoir l'obligeance de nous renvoyer dûment
certifié conforme le duplicata de la présente que vous trou-
verez sous ce pli.

Nous vous saurions gré de vouloir bien verser
la présente au dossier du brevet et d'en délivrer une copie
aux personnes qui vous demanderaient une copie du brevet.

Nous vous remettons ci-joint un timbre fiscal de
frs. 15,- en paiement de la taxe due pour les régularisations
de l'espèce.

Veuillez agréer, Messieurs, nos salutations distin-
guées.

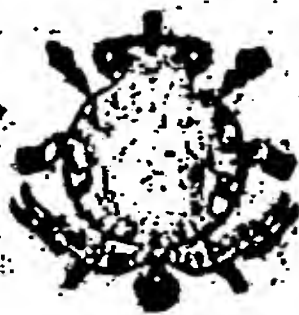
La conclusion de toute recherche implique la réserve - sans engagement -
la responsabilité du Conseil en brevets ne porte que sur la réalité
des documents examinés.
C/ Ch. Lema. Br. Belg. - 16-3-1963

Banques: BANQUE DE LA SOC. GEN. DE BELGIQUE, Bruxelles
Compte 93.468

BANQUE DE BRUXELLES, Bruxelles, Compte 386
Compte Chèques Postaux N° 12001

ROYAUME DE BELGIQUE 621207

N° 621.207



Classification Internationale

Brevet mis en lecture par

8. 2. 1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES
ET DE L'ÉNERGIE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et de l'Énergie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 8 août 1962 à 15h 30

au greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: CITIES SERVICE RESEARCH
AND DEVELOPMENT COMPANY,

Sixty Wall Tower, 70 Pine Street, New-York 5, N.Y. (États-Unis
d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de préparation de complexes tétrakis
(triorganophosphite) de nickel,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux États-Unis d'Amérique le 8 août 1961 au nom de
MM. R.P. Clark, C.D. Storrs et G.G. McAlister dont elle est
l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention,
soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 8 février 1963

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général

J. HAMELS

Case 3753 B

B.32. 818

AMPH.

621207

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite :

CITIES SERVICE RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY

ayant pour objet : " PROCÉDE DE PREPARATION DE COMPLEXES TETRAKIS
(TRIORGANOPHOSPHITE) DE NICKEL ".

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION.

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 8 août 1961 sous le n° 129.968, aux noms de
Reginald Francis CLARK, Charles Dean STORRS et Charles
Gene McALISTER.

621207

B 32 818

DP/NA

La présente invention est relative à un procédé de préparation de composés de coordination tétra- et disubstitués de nickel, dans lesquels l'atome de nickel est lié à 4 atomes des éléments phosphore, arsenic et/ou antimoine, la liaison s'effectuant directement audit élément, des radicaux organiques étant également reliés directement audit élément ou étant liés par l'intermédiaire d'oxygène, particulièrement des complexes tétrakis (triorganophosphite) de nickel.

Les complexes ou composés résultants sont utiles en tant que catalyseurs pour des réactions organiques, telles que la polymérisation ou l'oligomérisation d'oléfines et ils sont particulièrement utiles pour préparer des cyclooligomères de dioléfines conjuguées à chaîne ouverte. Les produits cycliques peuvent comprendre de 8 à 20 atomes de carbone dans le cycle, une double liaison C = C de chaque molécule de dioléfine y étant incorporée. On peut également produire des composés cycliques à chaînes latérales. L'utilisation des composés selon la présente invention présente une valeur particulière pour catalyser la réaction de 1,3-butadiène de manière à donner du 1,5-cyclooctadiène, du 1,5,9-cyclododécatriène et dans une certaine mesure divers isomères cis, trans, et cis-trans de ces composés. Dans certains cas, les composés de nickel selon la présente invention peuvent être thermiquement décomposés pour donner du nickel finement divisé ou des revêtements de nickel métallique.

621207

Les composés de nickel obtenus par le procédé selon la présente invention et des méthodes d'utilisation de ces composés sont révélés en partie dans la demande de brevet belge antérieure n° 487.040 déposée le 28 novembre 1961.

La nouvelle méthode de préparation de tels composés par le procédé révélé dans le présent mémoire possède un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes antérieures. Les méthodes précédentes nécessitaient souvent l'emploi de composés de nickel coûteux et très toxiques, comme matière de départ. Donc, une méthode implique l'utilisation de nickel bis(cyclopentadiényle) et de composés organométalliques analogues que l'on ne peut actuellement trouver dans le commerce à des prix raisonnables. Une autre matière de départ connue est le nickel carbonyle qui est dangereux à manipuler.

Les formes d'exécution préférées selon la présente invention, évitent ces problèmes et fournissent une autre méthode de préparation des complexes en question. La demanderesse a découvert à présent que des composés di- et trivalents de nickel qui ne sont pas coûteux et qui dans la plupart des cas peuvent être obtenus dans le commerce à un prix raisonnable et qui sont d'une manipulation relativement sûre, sont utiles pour la préparation des composés de coordination en question. Cependant, des formes d'exécution moins préférées selon la présente invention englobent, de manière avantageuse, l'utilisation des composés organo-nickel di- et trivalents, servant de matières de départ, ce qui a pour avantage qu'une plus petite quantité du composé de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine est nécessaire et/ou que des conditions moins sévères sont nécessaires. La présente invention englobe également

la méthode d'utilisation de certains de ces composés comme catalyseurs.

La forme d'exécution préférée selon la présente invention est effectuée en faisant réagir un mélange d'un triorganophosphite servant de "ligand", d'un dihalogénure de nickel, et d'un agent réducteur externe tel que de l'aluminium tri-*n*-butyle. On peut utiliser un solvant organique additionnel, mais cette utilisation n'est pas essentielle. Comme autres ligands que les triorganophosphites, on peut citer les triorganoarsénites, les triorganoantimonites, et d'une manière moins préférée, les triorganoarsines, les triorganophosphines et les triorganostibines. De même, des organophosphines ditertiaires, aussi bien que les stibines et les arsines analogues, se sont révélées utiles, tout comme les mélanges de ces divers ligands.

Au lieu de l'halogénure de nickel, d'autres composés de nickel divalents et trivalents, comprenant d'autres sels d'acides inorganiques et d'autres composés inorganiques de nickel, se sont révélés utiles, comme le sont également des sels de nickel d'acides organiques carboxyliques, des chélateurs de nickel et des composés de coordination de nickel non-chélatés, dans lesquels l'atome de nickel est lié à l'oxygène, l'azote ou le soufre, ainsi que d'autres composés analogues.

Le présent procédé est également utile en tant que variante d'une méthode impliquant la mise en réaction de composés organométalliques tels que le nickel bis(méthylcyclopentadiényle) avec des ligands analogues à ceux de cette demande. Cette méthode peut être modifiée en utilisant un agent réducteur externe selon la présente invention, ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un excès du ligand lui-même ou de réduire ledit excès.

Au lieu d'aluminium trialkyle comme agent réducteur externe, on peut utiliser d'autres agents réducteurs analogues du type "Ziegler", des agents réducteurs métalliques plus électro-positifs que le nickel, des triorganophosphites et des ligands analogues ayant une plus faible affinité pour le nickel que le ligand qui doit être complexé avec lui, de l'hydrazine et des hydrazines substituées, de l'hydrogène, des hydrures de métal carbonyle et d'autres agents réducteurs. En général, on peut utiliser tout agent réducteur externe qui ne complexé pas le nickel de manière plus puissante que ne le fait le ligand désiré, qui ne donne pas de réactions secondaires sérieuses avec le nickel ou le ligand et qui ne détruit pas le ligand et le produit.

Le procédé selon la présente invention sera décrit plus en détail dans les exemples suivants qui illustrent des modes de réalisation de la réaction. Sauf spécification contraire, on utilise la température et la pression ambiante et toutes les parties données sont des parties en poids.

EXEMPLE 1.

Dans un flacon de 500 ml, on a placé 5 g de NiBr_2 et 100 ml de cyclohexane anhydre. Ce mélange a été chauffé à 65°C et on y a ajouté 30 g de phosphite de triphényle et ensuite on a ajouté 50 ml d'aluminium triéthyle à 10 % en poids dans du cyclohexane. Ce mélange a été chauffé à 65°C pendant 1 heure, après quoi on a ajouté 10 cc d'alcool pour détruire tout aluminium triéthyle présent. Après refroidissement et élimination du solvant, le résidu a été dissous dans du tétrahydrofurane (THF) et filtré. Le THF a été chassé sous vide et 100 ml d'alcool méthylique ont été ajoutés ce qui a provo-

qué la formation d'un précipité blanc. La filtration a donné 6,5 g de tétrakis(triphénylphosphite) de nickel - P.F. 146-8°C, le rendement étant de 21,8 %.

EXEMPLE 2.

Un mélange de 5 g d'acétylène acétate de nickel, de 100 ml de benzène et de 28 g de tri(2-chloroéthyle)phosphite, a été agité sous atmosphère d'argon. A ce mélange, on a ajouté, goutte à goutte, 30 ml d'aluminium triéthyle à 10 % dans du benzène et l'agitation a été poursuivie pendant 1 heure. A ce moment, on a ajouté 150 ml d'alcool méthylique, ce qui a fait précipiter 19,2 g (rendement 75,2 %) d'un solide blanc qui était du tétrakis [tri(2-chloroéthyl)phosphite] de nickel, point de fusion 138-140°C.

EXEMPLE 3.

Un mélange de 5 g de chlorure de nickel anhydre, de 100 g de phosphite de triphényle et de 3 g de poudre de fer a été agité pendant 16 heures à 200°C, tout en maintenant au-dessus du mélange une atmosphère inerte. Aucun solvant étranger n'a été utilisé. Le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à la température ambiante et on a ajouté 150 ml d'alcool méthylique, ce qui a fait précipiter 20 g d'un solide de couleur foncée. Le solide a été dissous dans du tétrahydrofurane, filtré afin d'éliminer la matière insoluble, par exemple, le fer, et de l'alcool méthylique a été ajouté de manière à précipiter un solide blanc qui était du tétrakis(triphénylphosphite) de nickel d'un point de fusion de 146-148°C. Le rendement était approximativement de 39 %.

621207

EXEMPLE 4.

Un mélange de 5 g de chlorure de nickel anhydre, de 100 g de phosphite de triphényle et de 20 g de triéthylamine a été introduit dans un autoclave ("Magne-Dash") de 500 ml. Après l'addition du mélange, la tête de l'autoclave a été mise en place et l'autoclave a été mis sous vide afin d'éliminer l'air. L'opération a été effectuée à 130°C à l'aide d'une pression d'hydrogène de 119 kg par cm² manométriques, la durée de la réaction étant de 1,5 heure. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, l'hydrogène a été chassé et la tête de l'autoclave a été enlevée. Ensuite on a ajouté 200 ml d'acétone au mélange réactionnel et un solide foncé a précipité. Le solide foncé a été dissous dans du benzène chaud, filtré de manière à éliminer la matière insoluble, et de l'alcool méthylique a été ajouté, ce qui a fait précipiter 2,1 g d'un solide blanc qui était du tétrakis (triphénylphosphite) de nickel, point de fusion 146-148°C.

EXEMPLE 5.

A 26,0 g d'un naphténate de nickel, on a ajouté simultanément 33,0 g de phosphite de triphényle et 5,5 g de phosphite de triisopropyle, ce dernier servant d'agent réducteur externe. Le mélange résultant a été agité à 130-140°C pendant 1,5 heures, puis il a été refroidi jusqu'à 30°C, tout en poursuivant l'agitation et on a alors ajouté 100 ml de n-heptane afin de précipiter le produit. Le produit a alors été lavé avec de l'alcool méthylique, en abandonnant un résidu constitué de 4,4 g de tétrakis(triphénylphosphite) de nickel, avec un rendement de 12,8 %, sous forme d'une poudre blanche très fine.

EXEMPLE 6.

A un mélange de 26,0 g d'un naphtéate de nickel contenant 6 % de nickel et de 10 g de n-heptane, on a ajouté un total de 33 g de phosphite de triphényle et de 20 ml d'aluminium triéthyle dans du décahydronaphtalène, contenant un total de 1,8 g d'aluminium triéthyle, sous atmosphère inerte. Ces ingrédients ont alors été agités pendant environ 3 heures entre 25 et 35°C et la température a finalement été portée à 65-75°C pendant une heure supplémentaire. On a laissé le mélange se refroidir lentement jusqu'à température ambiante et on a ajouté en agitant 100 ml de n-heptane et ensuite 50 ml d'alcool isopropylique. Le tétrakis (triphénylphosphite) de nickel précipité a été éliminé par filtration, bien lavé à l'aide d'alcool méthylique, séché à l'air et on a trouvé qu'il pesait 5,8 g et que le rendement était de 17 %

Dans les exemples donnés dans le tableau suivant, on a utilisé le même mode opératoire que pour les exemples précédents.

TABLEAU I.

EXEMPLE	7	8	9	10	11	12	13
Composé de nickel et quantité	NiBr ₂ 4 g	acétyl acéto- nate de ni- ckel	acétyl acéto- nate de ni- ckel	acétyl acéto- nate de ni- ckel	acétyl acéto- nate de ni- ckel	acétyl acéto- nate de ni- ckel	NiBr ₂ 5 g
Composé ré-ducteur et quantité	aluminium triéthyle 0,6 g	aluminium triéthyle 1,8 g	aluminium triéthyle 5 g	aluminium triéthyle 3 g	aluminium triéthyle 3 g	aluminium triéthyle 3 g	Bromure de phényl-magné- sium 10 ml solution 3M
Ligand et quantité	phosphite de triphényle 20 g	phosphite de triphényle 30 g	tri(p-métho-xyphényl-phosphite) 35 g	phosphite de triphényle 23 g	phosphite de triphényle 41 g	phosphite de triphényle 30 g	phosphite de triphényle 40 g
Solvant et quantité	cyclohexane 25 cc	toluène 100 cc	benzène 100 cc	benzène 100 cc	benzène 100 cc	benzène 100 cc	éther éthylique 150 cc
Température	60°	25°	50°	80°	50°	50°	5°/36°
Temps, min.	200	60	1080	50	1080	1080	60/60

621207

TABLEAU I (suite)

EXEMPLE.

Quantité de produit	2,5	15,1	22	20	18	18	2,1
Rendement, %	8,4 %	59,5 %	66 %	80 %	72 72 %	50 %	4,1 %
T.P. °C	146-8°	146-8°	134-8°	146-8°	196-8°	liquide	146-8°

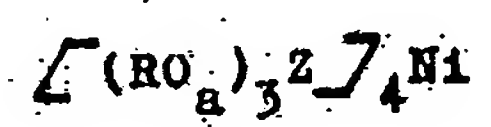
Identité du

produit	tétrakis (triphényl-phosphite) de nickel	tétrakis (triphényl-phosphite) de nickel	tétrakis p-méthoxyphénylphosphite de nickel	tétrakis (triphényl-phosphite) de nickel	tétrakis (tridécylphosphite) de nickel	tétrakis (diphényl-décylphosphite) de nickel	tétrakis (triphényl-phosphite) de nickel
---------	--	--	---	--	--	--	--

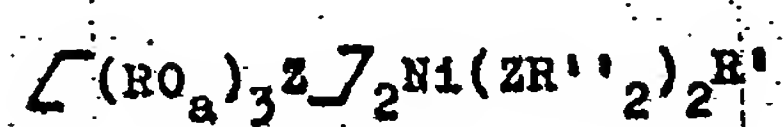
621207

Les composés de nickel tétrasubstitués, trisubstitués et disubstitués, préparés selon la présente invention, possèdent les formules suivantes:

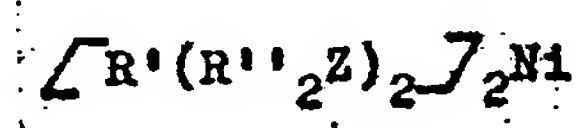
I



II



III



dans lesquelles R, R' et R'' sont des radicaux organiques tels que définis ci-dessous, "a" est un ou zéro, et Z est du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine. On suppose que, dans ces complexes, le nickel possède une valence égale à zéro et est attaché aux ligands par des liaisons de coordination. Le ligand est de préférence un triorganophosphate, bien qu'il puisse être, de manière appropriée, une triorganophosphine, un triorganoarsénite, une triorganoarsine, un triorganoantimonite ou une triorganostibine. Le ligand peut contenir deux atomes de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, comme dans les deux dernières des trois formules données ci-dessus, et quant au reste, il est analogue au ligand préféré. Comme exemples de ce type de ligand, on peut citer l'orthophénylènebisdiméthylarsine, l'orthophénylènebisdiméthylphosphine, la propylènebisdiméthylphosphine, et l'orthophénylènebisdiméthylstibine. Ces ligands sont préparés, de manière appropriée, par les méthodes de Chatt et al., décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.922.819.

Les ligands phosphinés, arsénés, stibinés, phosphités, arsénités et antimonités des formules données ci-dessus peuvent comprendre, comme radical R, une grande variété de radicaux organiques, de préférence des radicaux hydrocarbonnés et des radicaux hydrocarbonnés substitués. Comme exemples de radicaux alcoyle à chaîne ouverte, comportant de préférence moins d'environ 20 atomes de carbone, en tant que radical R, on peut citer les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, dodécyle, isooctyle, isobutyle et isopentyle. Comme radicaux cycloalcoyle appropriés, on peut citer les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle et analogues. Comme radicaux aryle représentatifs, on peut citer les radicaux phényle, biphényle, α -naphtyle et β -naphtyle.

Des radicaux alcoyle substitué, cycloalcoyle substitué, et aryle substitué sont utiles, comme radical R, dans les formules données ci-dessus. Par conséquent, des radicaux hydrocarbonnés substitués par des halogènes et des radicaux substitués par un groupement acyle sont appropriés. De manière similaire, des radicaux alcoyl aryle et aryl alcoyle sont englobés par la définition de R, telle qu'elle utilisée dans le présent mémoire. Des halogènes appropriés sont le chlore, le fluor, le brome et l'iode.

Comme exemples de radicaux substitués par des halogènes, on peut citer les radicaux p-chlorophényle, 2-chloroéthyle, m-(trifluorométhyl)phényle, bromocyclohexyle et analogues. Des radicaux alcoyl aryle représentatifs sont les radicaux m-tolyle, p-tolyle, o-tolyle et 3,5-xylyle. Comme radicaux

aryl alcoyle selon la présente invention on peut citer les radicaux benzyle et benzohydrile. D'autres radicaux hydrocarbonés substitués englobent les radicaux p-méthoxyphényle et p-acétophényle. Les radicaux homologues connus constituent d'autres variantes utiles. De même, des composés hétérocycliques à structure hydrocarbonée prédominante peuvent être considérés comme étant des hydrocarbures substitués en ce qui concerne la présente invention.

Les radicaux R peuvent être identiques ou différents. Comme exemples de composés dans lesquels les radicaux sont les mêmes, on peut citer le tétrakis(triphénylphosphite) de nickel, le tétrakis(tri-p-tolyl-phosphite) de nickel, la tétrakis(triphénylphosphine) de nickel, le tétrakis(tricyclohexylphosphite) de nickel et des composés analogues compris dans les formules susindiquées. Comme exemples de catalyseurs préparés de manière à ce que le radical R varie dans un catalyseur donné, on peut citer le tris(triphénylphosphite) triéthylphosphite de nickel. Des changements analogues peuvent être faits lorsque des composés phosphinés sont utilisés et les composés phosphinés et phosphités peuvent être liés au Ni^0 . Des composés tétrasubstitués comparables, mais uniquement dans les cas des arsines, des arsénites, des stibines, et/ou des antimonites, peuvent être utilisés, sans sortir du cadre de l'invention, à la place des phosphines et des phosphites.

Les radicaux R' sont de préférence des radicaux aryle et, de manière moins désirable, des radicaux alcoylène et, les radicaux R'' sont de préférence des radicaux alcoyle. En général, les radicaux R' et R'' sont analogues aux radicaux R.

Comme radicaux appropriés comme radical R^1 , on peut citer les radicaux phénylène, tolylène, naphtylène et des produits de substitution de ces composés, les radicaux q -arylène étant cependant préférés, ou des radicaux alcoylène tels que éthylène et propylène. Les radicaux R^2 sont, de manière appropriée, les radicaux éthyles, méthyle, propyle, butyle ou alcoyle substitué tel que chloroéthyle.

Le composé de nickel utile comme matière de départ, peut contenir du nickel dont la valence va de 2 à 3. De préférence, le nickel est bivalent. Un agent réducteur externe peut également être utilisé avec certains composés de nickel utilisés comme matières de départ, tels que des composés organonickel englobant ceux dans lesquels le nickel a une valence positive de 2 et 3, la définition de l'expression "organonickel" étant telle que le nickel soit lié à au moins un atome de carbone qui est à son tour lié à au moins un hydrogène et/ou à au moins un autre atome de carbone. En tant qu'exemple de composés de ce type on peut citer le bis(méthylcyclopentadiényl)nickel.

Comme composés de nickel bivalent préférés appropriés comme matière de départ, on peut citer le chlorure de nickel, le bromure de nickel, l'iodure de nickel, le cyanure de nickel, le monoxyde de nickel, le carbonate de nickel, le fluorure de nickel, le sulfate de nickel et le monosulfure de nickel, ne comportant de préférence ^{pas} d'eau de cristallisation ou d'hydratation. L'utilisation de composés de nickel trivalents, par exemple du sesquioxyde de nickel ou (Ni_2O_3) , et de l'hydroxyde nickellique $[Ni(OH)_3]$ est avantageuse. De même, on peut utiliser des complexes de Werner, tels que $Ni(NH_3)_6Cl_2$.

621207

Comme sels d'acide carboxyliques de nickel bivalent utiles, on peut citer l'acétate de nickel, le propionate de nickel, le caprilate de nickel, le oléate de nickel, le lactate de nickel, le citrate de nickel, le benzoate de nickel, le salicylate de nickel et le naphtéate de nickel. Sont également appropriés, le pétrole sulfonate de nickel, le 2-éthylhexylsulfate de nickel, le dilaurylphosphate de nickel, l'éthylxanthate de nickel, le diméthyledithiocarbamate de nickel, le phényldithiocarbamate de nickel, le dithiocarbamate de nickel, le bis(p-octylphényl)sulfure de nickel, l'acétylacétonate de nickel, l'éthylènediamine-bis-acétylacétonate de nickel, la nickel diméthylglyoxime et la nickelphtalocyanine. Les sels d'acides carboxyliques et les chélates de nickel donnent d'excellents résultats, les composés inorganiques de nickel étant cependant préférés du point de vue du coût. D'autres composés de nickel appropriés et d'autres classes de composés de nickel sont cités dans "Nickel Derivatives of Organic Compounds", ICD-1, Novembre 1957, publié par la International Nickel Co., New York, N.Y. Il faut noter que les dérivés de nickel cités immédiatement ci-dessus et apparaissant dans cette publication ne sont pas des composés organo-nickel dans lesquels le nickel est attaché directement à au moins un atome de carbone organique, par des liaisons ioniques ou des liaisons ioniques et de coordination mais que ces deux classes de composés sont utiles. Dans les composés organonickels appropriés comme matières de départ, le nickel peut être bivalent ou trivalent. Comme exemples de tels composés on peut citer le nickel (cyclopentadiényle) le nickel bis(cyclopentadiényle), le nickel bis(indényle), et le nickel bis (acrylonitrile).

Les agents réducteurs externes sont des composés réducteurs ou des matières conductrices autres que le ligand, bien qu'ils peuvent être du même type général, par exemple, dans le cas où le phosphite de triisopropyle est utilisé en tant qu'agent réducteur externe, pour la préparation de tétrakis (triphenylphosphites) de nickel à partir de naphténate de nickel et de phosphite de triphényle. Généralement, l'agent réducteur externe peut être classifié comme étant tel qu'il forme des complexes avec le nickel, s'il le fait, moins forte que, ne le fait le ligand choisi, qu'il ne donne pas de réactions secondaires marquées avec le ligand ou avec le nickel et qu'il ne détruit pas le ligand et le produit.

Comme agents réducteurs préférés, on peut citer ceux du type utilisé dans la préparation de catalyseurs de polymérisation du type "Ziegler", c'est-à-dire, un composé de certains métaux non transitoires choisis dans le groupe formé par des composés comprenant les hydrures de métal, des composés organo-métalliques, des hydrures organométalliques et des halogénures organométalliques. Le métal non transitoire est choisi parmi les métaux des groupes périodiques IA, IIA, IIB, IIIA, et IVA. Le groupe particulièrement préféré est constitué par l'aluminium, le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le baryum, le zinc, le gallium, le mercure, l'étain et le plomb. Ces éléments ont un poids atomique qui n'est pas supérieur à environ 208 et possèdent une valence maximum de +4. Spécifiquement, on préfère le groupe IIIA et plus particulièrement l'aluminium.

Dans le présent mémoire, on se réfère à la table périodique des éléments apparaissant dans "Fundamental Chemistry" deuxième édition, par H.G. DEMING. John Wiley and Sons.

Cette table est réimprimée dans Lange's Handbook of Chemistry septième édition, Handbook Publisher's, Inc., Sandusky, Ohio, 1949, aux pages 58 et 59. Ceci constitue la "table longue" ou "table de Borh".

Le composé de métal non transitoire (parfois aussi appelé composé de métal représentatif) utile comme agent réducteur pour la préparation du catalyseur possède la formule caractéristique $(R^{''})_a M(X)_b$, dans laquelle "M" est un métal non transitoire tel que défini ci-dessus, $R^{''}$ est un radical hydrocarboné ou de l'hydrogène, "X" est un radical halogénure, et "a" et "b" sont des nombres dont la somme est égale à la valence du métal, avec la réserve que "a" est toujours égal ou supérieur à 1. Lorsque "a" est supérieur à 1, et que "b" est égal à zéro, $R^{''}$ peut représenter des radicaux hydrocarbonés et l'hydrogène, comme dans les hydrures organo-métalliques. Lorsque $R^{''}$ est exclusivement de l'hydrogène, "b" est égal à zéro. Différents radicaux hydrocarbonés et différents halogènes peuvent être attachés au même atome de métal. Des complexes ayant des atomes de différents métaux sont également appropriés. Dans le présent mémoire et les revendications qui le terminent, l'expression "agent réducteur du type Ziegler" désigne les agents réducteurs préférés tels que définis ci-dessus, dont des exemples spécifiques suivent.

Comme exemples de composés dans lesquels $R^{''}$ est exclusivement un radical hydrocarboné, on peut citer l'aluminium triéthyle, l'aluminium tributyle, l'aluminium triisobutyle, l'aluminium diéthyl-isobutyle, l'aluminium trihexyle, l'aluminium tridodécyle, l'aluminium triphényle, l'aluminium éthyl dibenzyle, l'aluminium triheptyle et l'aluminium tricyclo-

hexyle. Comme autres exemples de radicaux R''' appropriés, on peut citer les radicaux méthyle, amyle, propyle, isopropyle, acyle et tolyle. De préférence, le radical R''' organo ou hydrocarboné est un radical alcoyle à chaîne droite ou ramifiée, bien qu'il puisse être également un radical alcoylène, cycloalcoyle, aryl alcoyle ou alcoyl-aryle. Les radicaux R''' peuvent être analogues pour les composés qui ont également un hydrogène ou des halogènes attachés à l'atome de métal, les hydrures organo-métalliques et les halogénures organo-métalliques. Des composés organo-métalliques analogues des métaux autres que l'aluminium sont utiles et comme exemples de tels composés on peut citer le lithium éthyle, le sodium allyle, le sodium phényle, le potassium butyle, le calcium diéthyle, le zinc dibutyle, le sodium aluminium tétraéthyle et le plomb tétraéthyle.

Comme hydrures utiles selon la présente invention on peut citer les hydrures représentatifs suivants: LiH , NaH , KH , MgH_2 , BaH_2 , ZnH_2 , CdH_2 , HgH , HgH_2 , AlH_3 , SnH_2 , SnH_4 , PdH_2 , PbH_4 et des hydrures mixtes des hydrures cités ci-dessus, tels que $LiAlH_4$. Comme exemples d'hydrures organo-métalliques, on peut citer C_2H_5MgH , $(C_2H_5)_2AlH$, CH_3AlH_2 , et des composés analogues dans lesquels "R" a la signification donnée ci-dessus.

Comme halogénures organo-métalliques de la formule $(R''')_aM(X)_b$ donnée ci-dessus, on peut citer, à titre d'exemple C_6H_5MgBr et d'autres réactifs de Grignard, $(C_2H_5)_2AlCl$, C_2H_5PbCl , $(C_2H_5)_2PbCl$, $C_2H_5PbCl_3$, et des composés analogues utilisant les substitués hydrocarbonés et les métaux non

transitoires suggérées ci-dessus. Comme halogènes utiles, on peut citer le chlore, le brome, le fluor et l'iode.

En plus ou au lieu de l'agent réducteur du type "Ziegler" défini ci-dessus, on peut en employer d'autres, par exemple, des agents réducteurs métalliques plus électropositifs que le nickel. Comme exemples de tels agents réducteurs métalliques on peut citer le zinc, l'aluminium, le magnésium, le fer et le sodium, des alliages de ces éléments, tels que les alliages de zinc et d'aluminium et les alliages ou mélanges avec des hydrures mentionnés précédemment. Comme exemples de ces derniers, on peut citer un mélange ou alliage d'aluminium métallique et d'hydrure d'aluminium.

Des phosphines organiques et des phosphites organiques ayant une affinité moindre pour le nickel que le ligand désiré sont également utiles comme agent réducteur externe, bien que le coût puisse freiner l'utilisation de tels composés.

L'éthoxyde de sodium ou l'éthoxyde de potassium et des agents réducteurs analogues sont utiles dans certains cas, par exemple lorsque les phosphines constituent les ligands qui doivent être complexés au nickel. Pour d'autres ligands, tels que les triorganophosphines, une transestérification peut s'opérer, et par conséquent les alcoolates de métaux alcalins, bien que pouvant être utilisés comme agent réducteur même avec les phosphites, ne sont pas préférés avec de tels ligands.

L'hydrazine et les hydrazines substituées, telles que la méthylhydrazine, les diméthylhydrazines, l'éthylhydrazine, la propylhydrazine, et la phénylhydrazine sont des agents réducteurs appropriés, tout comme l'hydrogène et les hydrures de métal carbonyle, tels que $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ et $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ qui,

621207
cependant, se décomposent à des températures relativement basses.

La quantité d'agent réducteur dépend de sa nature et de la nature du composé de nickel utilisé comme matière de départ. La quantité d'agent réducteur utilisée dans chaque cas n'est pas particulièrement critique, mais cette quantité ne sera pas inférieure à celle qui est nécessaire pour réduire le nickel jusqu'à la valence zéro, par exemple / comme dans le chlorure de nickel. Si une matière est présente qui pourrait réagir avec l'agent réducteur ou former avec celui-ci un complexe, il sera utile d'en utiliser un excès pour satisfaire ce besoin.

Des solvants sont bénéfiques dans certains cas. Cependant, ils seront inertes vis-à-vis du ligand, de l'agent réducteur et du complexe de nickel disubstitué, trisubstitué ou tétrasubstitué. Le ligand lui-même, tel que le phosphite de triphényle, peut servir de solvant. Des hydrocarbures tels que le benzène, le naphta de pétrole, l'hexane, le méthylcyclohexane, le xylène, le décahydronaphtalène et le toluène sont utiles, comme le sont également le tétrahydrofurane et l'éther éthylique. L'eau et l'éthanol ou d'autres alcools peuvent réagir avec l'aluminium triéthyle par exemple et ne sont pas appropriés dans la plupart des cas.

Les proportions relatives du ligand et du composé de nickel dans le mélange réactionnel seront telles qu'approximativement 4 moles de phosphore, d'arsenic et/ou d'antimoine par mole de nickel soient présentes. Le rapport du phosphore, de l'arsenic et/ou de l'antimoine au nickel dans le mélange réactionnel peut être inférieur à 4 mais, dans ce cas, on

621207

obtient une quantité moindre du produit désiré. Un excès de ligand est utile, bien que dans ce cas, l'avantage économique atteint par l'utilisation d'un agent réducteur externe soit diminué. Le rapport molaire du phosphore, de l'arsenic et/ou de l'antimoine au composé de nickel est de préférence compris entre environ 4 pour 1 et environ 20 pour 1.

La température à laquelle le ligand, le composé de nickel et l'agent réducteur externe, sans ou avec solvant additionnel, sont soumis, varient largement et dépendent en partie des réactifs spécifiques utilisés. Dans certains cas, une élévation échelonnée de la température est bénéfique. En général, des températures d'environ -80°C à environ 250°C sont appropriées. Les températures appropriées sont comprises entre environ 25°C et environ 100°C . La durée de réaction dépend dans une large mesure de la température et peut varier, d'environ 0,1 heure à environ 20 heures ou plus encore si désiré. Les pressions dépendent partiellement du composé de nickel et aussi des autres constituants du mélange réactionnel. Lorsque des sous-produits volatils sont obtenus, des pressions réduites, aussi faibles qu'environ 20 mm, se sont révélées utiles dans certains cas. Des sous-produits corrosifs ou délétères peuvent être contrôlés par l'incorporation d'un réactif approprié dans le mélange. Par exemple, lorsque du chlorure d'hydrogène se forme en tant que sous-produit, de la triéthylamine ou de la pyridine est utile pour neutraliser ce produit. Lorsqu'on ajoute de telles matières, il faut faire attention à la drasticité des conditions réductrices. Pour des conditions sévères, on préfère la pyridine à la triéthylamine. Lorsqu'un constituant du mélange réactionnel est très volatil, comme c'est le cas lorsqu'on utilise de

621207

l'hydrogène gazeux comme agent réducteur, des pressions élevées, de l'ordre de 140 kg/cm^2 manométriques sont permises. Ordinairement, la température et la pression ambiante sont satisfaisantes.

Lorsqu'on prépare les complexes de nickel, les réactifs peuvent être ajoutés dans n'importe quel ordre. La facilité ou la nature des matières peut faire adopter un ordre particulier, comme lorsqu'une réaction vigoureuse est contrôlée par l'addition graduelle ou discontinue d'un constituant. Dans l'exemple 2, l'aluminium trialcool servant d'agent réducteur a été ajouté graduellement aux autres réactifs, avec de bons résultats. Des matières gazeuses sont additionnées, de manière appropriée, aux autres ingrédients. Lorsque différents ligands sont associés à la même molécule de nickel, de tels ligands peuvent être ajoutés séparément ou ensemble au mélange réactionnel. Une agitation vigoureuse est souvent bénéfique.

Une atmosphère inerte ou non oxydante est utilisée dans la plupart des cas, l'argon, l'azote et l'hélium étant appropriés. Bien sûr, lorsque l'agent réducteur est un gaz ou une vapeur, telle que l'hydrogène, la zone de réaction est purgée de l'air qu'elle contient et l'hydrogène joue le rôle d'atmosphère non oxydante. Bien que le mélange réactionnel brut est actif en tant que catalyseur et peut être préparé dans le réacteur dans lequel il doit être utilisé comme catalyseur, il est préférable d'isoler la matière active principale, par exemple en la lavant par de l'alcool et de l'acétone. Une recristallisation dans du benzène ou du tétrahydrofurane est parfois utile.

L'utilité des composés préparés par la méthode selon la présente invention est reprise en détails ci-dessous.

La concentration de catalyseurs des formules données ci-dessus dans la réaction de cycloolégomérisation est comprise, de manière appropriée, entre 0,001 % à 10 % en poids du monomère dioléfinique conjugué et la quantité préférée est comprise entre 0,05 % et 4 % en poids. Des quantités excédentaires de catalyseur ne sont pas proportionnellement bénéfiques. D'excellents résultats ont été obtenus à des concentrations de catalyseur de 0,5 %, 1,0 % et 1,5 % pour le tétrakis (triphenylphosphite) de nickel.

Comme inhibiteur de polymérisation qui peuvent être présents, si on le désire, on peut citer le phénol, le catéchol, le p-tert.-butyl catéchol, le résorcinol, l'hydroquinone et d'autres composés connus. Les inhibiteurs de polymérisation peuvent être éliminés de la dioléfine ou leur quantité peut être réduite, à l'aide par exemple d'hydroxyde de potassium, préalablement à la réaction. Si de tels inhibiteurs sont présents et ne sont pas éliminés, les quantités de ces inhibiteurs peuvent être comprises entre environ 0,001 % et 4 %, par rapport au poids de la dioléfine conjuguée à chaîne ouverte. Il n'est pas rare de trouver que des quantités de cet ordre ont été ajoutées à des matières telles que le butadiène pour les stabiliser au cours du stockage, et des quantités de p-tert.-butyl catéchol dans du butadiène, comprises entre environ 3 ppm (parties par million) et 100 ppm ont été utilisées. Des pressions comprises entre environ 1,4 kg/cm² manométriques et environ 70 kg par cm² manométriques peuvent être appliquées, ces pressions dépendant habituellement de la

température à laquelle la réaction est effectuée, de préférence, entre environ 40°C et 250°C, la température préférée étant comprise entre environ 90°C et 180°C. Une agitation vigoureuse est recommandable, particulièrement à des températures élevées. La durée de réaction dépend en grande partie de la température; des durées appropriées sont comprises entre 0,05 et 25 heures et ces durées sont de préférence comprises entre environ 0,2 et 10 heures.

La réaction peut être exécutée de manière discontinue ou continue, avec ou sans solvant. Le remélange du mélange réactionnel avec des réactifs nouvellement introduits est avantageux. Comme solvants appropriés, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, cycloparaffiniques, oléfiniques, cyclooléfiniques et aromatiques, comprenant le benzène, le toluène, le naphta de pétrole, l'hexane, l'heptane, l'isooctane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cyclooctadiène et des matières analogues. D'autres solvants connus pour leur utilisation dans des réactions analogues tels que le tétrahydrofurane, sont facultatifs. Il est de loin préférable que le monomère dioléfinique, le catalyseur et les produits de la réaction soient les seules matières qui soient présentes dans la zone réactionnelle en des quantités substantielles. Dans certains cas, le catalyseur est, de préférence, dissous dans un solvant, tel que le tétrahydrofurane ou le benzène avant son introduction dans la zone de réaction.

Le monomère utile, suivant la présente invention, est une dioléfine conjuguée à chaîne ouverte. La dioléfine préférée est choisie dans le groupe formé par le 1,3-butadiène et les 1,3-butadiènes mono substitués. Comme telles 1,3-dioléfines

621207

monosubstitués, on peut citer le 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), le 1,3-pentadiène (pipérylène) et le 2-chloro-1,3-butadiène (chloroprène). Comme autres dioléfiniques conjugués à chaîne ouverte appropriés, on peut citer le 2,3-dichloro-1,3-butadiène, les phényldioléfiniques et le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène. Les dioléfiniques conjugués à chaîne ouverte substitués par des halogènes, ne possèdent, de préférence, pas plus d'un atome d'hydrogène substitué par un atome d'halogène dans chaque molécule dioléfinique. Des dérivés halogénés mixtes, tels que les chloro-bromo-1,3-butadiènes peuvent être utilisés. D'autres composés qui forment des cyclooléfiniques ayant au moins 8 atomes de carbone dans le cycle peuvent également être utilisés, par exemple le 2,4-hexadiène.

La dioléfine doit être relativement pure, bien qu'elle puisse comprendre des quantités relativement petites d'impuretés présentes de manière inhérente, telles que l'eau, des monooléfiniques, des 1,2-oléfiniques, des composés carbonylés et des acétylènes. Normalement, ces matières apparaissent en des quantités comprises entre environ 10 ppm (parties par million) et 600 ppm. Des quantités exécutives de certaines impuretés entrent en réaction avec le catalyseur ou sont préjudiciables pour d'autres raisons et, si elles ne sont pas éliminées, elles provoquent, par exemple, un gaspillage de catalyseur. La quantité d'eau dans le monomère dioléfinique peut être réduite par congélation, par voie chimique ou par l'utilisation d'agents de dessiccation ou d'agents de déshydratation, tels que le sulfate de calcium (par exemple la "Dri-frite"), le carbure de calcium, le gel de silice, l'oxyde de calcium ou d'autres substances connues des techniciens. Une teneur en

eau aussi faible que 5 ppm est facilement atteint, bien que de bons résultats sont obtenus avec des quantités plus importantes, telles que 100 ppm. Des sels ferreux, des thiosulfites, des sulfites ou d'autres matières peuvent être utilisées pour réduire les composés peroxydes.

Le réacteur peut être construit en n'importe quelle matière usuelle, y compris l'acier inoxydable et l'acier doux. En utilisant ces matières, il a été trouvé qu'après une courte période d'utilisation, un film apparemment polymère recouvre finement le réacteur ou bien qu'il strie celui-ci. Un exemple d'une méthode d'utilisation des catalyseurs préparés selon la présente invention est le suivant:

EXEMPLE 14.

Un autoclave a été chargé d'environ 100 g de butadiène et de 1,5 g de tétrakis(tri-p-méthoxyphénylphosphite) de nickel dissous dans du benzène. Le réacteur a été scellé, puis il a été chauffé jusqu'à une température d'environ 125°C pendant 45 minutes. 59 % du butadiène introduit ont été convertis en produits. L'analyse approximative du produit était la suivante: 80 % de 1,5-cyclooctadiène, 9 % de vinylcyclohexène et 3 % de 1,5,9-cyclododécatriène (CDT), le reste étant des matières ayant un point d'ébullition supérieur à celui du CDT.

L'exemple ci-dessus illustre une des utilités des composés catalytiquement préparés par le procédé décrit dans le présent mémoire. La demande de brevet belge n° 487.040 déposée le 28 novembre 1961 donne également des exemples analogues. L'utilisation, comme catalyseur, du complexe bis(ortho-phénylènebisdiméthylphosphine) de nickel,

$\text{Ni}[\text{2-C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2]_2$ d'une concentration de catalyseur

621207

de 1 % en poids par rapport au butadiène, d'une durée de réaction de trois heures à une température de 150°C et d'une pression de 28 kilogrammes par centimètre carré monométriques est appropriée pour former des oligomères de butadiène. Les catalyseurs peuvent être utilisés en combinaison avec un activateur, tel que l'acétylène, l'isobutylène ou le cyclooctadiène. D'autres conditions appropriées ont été données ci-dessus. Des conditions analogues sont utiles pour les complexes trisubstitués, tels que bis(triphénylphosphite)-orthophénylènebisdiméthylphosphine de nickel, $[(C_6H_5O)_3P]_2Ni-C_6H_4(PMe_2)_2$.

Les composés de nickel selon la présente invention sont également utiles pour l'obtention de revêtements métalliques sur, par exemple, des surfaces siliceuses, telles que le verre. En appliquant un mince revêtement du composé sur le verre et en décomposant thermiquement le complexe, sous vide ou dans une atmosphère non oxydante, on obtient des revêtements contenant du nickel métallique.

REVENDICATIONS.

1.- Procédé de préparation de complexes de formule $[(RO_a)_3P]_4Ni$ dans laquelle R représente un radical organique et "a" représente zéro ou l'unité, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de nickel dans lequel l'atome de nickel a la valence positive de 2 à 3, avec un ligand de formule $(RO_a)_3Z$, dans laquelle les symboles R et "a" ont la signification donnée ci-dessus, en présence d'un agent réducteur étranger additionnel qui ne détruit pas le ligand et les complexes.

631207

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le dit composé de nickel, l'atome de nickel a une valence égale à + 2.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit agent réducteur est constitué par un composé organo-métallique, un halogénure organo-métallique, un hydruure organo-métallique, un hydruure de métal, le métal de ces composés étant un métal non-transitoire ayant un poids atomique inférieur à 208 et étant incapable de posséder un état de valence supérieur à +4, un agent réducteur métallique plus électropositif que le nickel, l'hydrogène et l'hydrazine ou par une hydrazine substituée.

4.- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est constitué par un agent réducteur du type Ziegler.

5.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est constitué par un métal plus électropositif que le nickel.

6.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est constitué par un composé d'hydrazine.

7.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est constitué par de l'hydrogène libre.

8.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que "a" représente zéro.

9.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de nickel est un sel de nickel d'un acide inorganique.

621207

10.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de nickel est un dihalogénure de nickel.

11.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de nickel est un sel d'un acide carboxylique.

12.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé de nickel est un chélate organique.

13.- Procédé de préparation de complexes de formule $[(RO)_a]_3P_4Ni$ dans laquelle R est un radical organique et "a" représente zéro ou l'unité, tel que décrit ci-dessus, notamment dans l'un quelconque des exemples précédents.

14.- Complexe de formule $[(RO)_a]_3P_4Ni$, dans laquelle R représente un radical organique et "a" représente zéro ou l'unité, lorsqu'il est préparé par le procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 10.

15.- Complexe de formule $[(RO)_a]_3P_4Ni$ dans laquelle R représente un radical organique et "a" représente zéro ou l'unité, préparé par le procédé suivant la revendication 13.

16.- Complexe de formule $[(RO)_a]_3P_4Ni$, dans laquelle R représente un radical organique et "a" représente zéro ou l'unité, tel que décrit ci-dessus, notamment dans l'un quelconque des exemples précédents.

BRUXELLES, le 14 août 1962
P. P. A. VAN DER HAEGHEN
and *Georges A. Van der Haeghen*
P. P. A. VAN DER HAEGHEN

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.